

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-301981

(43)公開日 平成9年(1997)11月25日

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 0 7 F 1/02 C 0 7 F 1/02
C 0 7 C 309/66 7419-4H C 0 7 C 309/66

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全4頁)

(21)出願番号	特願平8-111654	(71)出願人	596061683 インスティテュート オブ オーガニック ケミストリ オブ ナショナル アカデ ミー オブ サイエンゼズ, ウクライナ ウクライナ国, 253660, キエフ-94, ムル マンスカヤ エステ-エル. ドーム 5
(22)出願日	平成8年(1996)5月2日	(72)発明者	ユーリー ルボビッチ ヤグボルスキ ウクライナ国, 253660, キエフ-94, ムル マンスカヤ エステ-エル. ドーム 5
		(72)発明者	タチャーナ イワノブナ サビナ ウクライナ国, 253660, キエフ-94, ムル マンスカヤ エステ-エル. ドーム 5
		(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外3名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタントリスルホン酸誘導体

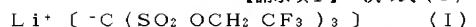
(57)【要約】

【課題】 有機溶剤中で導電性の高いリチウム化合物の提供。

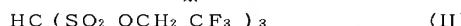
【解決手段】 リチウム・トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタニド: Li⁺ [-C(SO₂OCH₂CF₃)₃]、及びその原料であるトリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタン: HC(SO₂OCH₂CF₃)₃、並びにこれらの製造方法。

【効果】 上記のリチウム化合物は、エーテル、アセトン等の有機溶媒中に可溶性であり且つその中で高い導電性を有し、また長時間安定であり、種々のリチウム電源の電解質として有用である。

【特許請求の範囲】



で表わされるリチウム・トリス(トリフルオロエトキシルホニル)メタニド。



で表わされるトリス(トリフルオロエトキシルホニル)メタン。

【請求項3】 トリス(トリフルオロエトキシルホニル)メタンとリチウム塩とを反応せしめることを特徴とする、請求項1に記載の化合物の製造方法。

【請求項4】 トリス(トリフルオロスルホニル)メタンとトリメチルシリルトリフルオロエタノールとを反応せしめることを特徴とする、請求項2に記載の化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

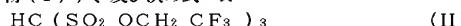
【発明の属する技術分野】 本発明はメタントリスルホン酸誘導体に関し、さらに詳しくはリチウム・トリス(トリフルオロエトキシルホニル)メタニド、及びその合成成発物質であるトリス(トリフルオロエトキシルホニル)メタンに関する。上記のリチウム化合物は、非水媒体中で導電性を有し、従って種々のリチウム電源、例えばリチウム乾電池、充電可能な蓄電器等において使用可能である。

【0002】

【従来の技術】 導電気を有する有機又は無機のリチウム塩を種々のタイプのリチウム電池において使用することはよく知られているが、本発明の化合物、その性質及びその製造方法は従来知られていない。本発明の塩化合物(I)に構造的に類似する化合物は、メタントリスルホン酸フルオロアンヒドライドの誘導体のリチウム塩であるトリス(フルオロスルホニル)メタンLiC(SO₂F)₃であり、この化合物は水溶液中で炭酸リチウムとトリス(フルオロスルホニル)メタンを反応せしめることにより製造される(Yu. L. Yagupolskii, Zh. Org. Khim. 1991, Vol. 61, No. 7, pp. 1512-1518)。この塩★



で表わされるリチウム・トリス(トリフルオロエトキシルホニル)メタニド(化合物(I))、及び次の式☆



で表わされるトリス(トリフルオロエトキシルホニル)メタン(化合物(II))、並びにこれらの化合物の製造方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の化合物(I)は、例えば、トリス(トリフルオロエトキシルホニル)メタン(化合物(II))とリチウム塩、例えば炭酸リチウムと、有機溶剤、例えば無水エチルエーテル中で反応せしめることにより得られる。前記化合物(II)は、例えば、トリス(トリフルオロスルホニル)メタンとトリメチルシリルトリフルオロエタノールとを、好ましくは90~92℃に加熱しながら反応せしめることにより得られる。

◆本発明の化合物(I)は、有機溶媒中で導電性が高いのみならず、有機溶媒によく溶解するので、リチウム電池など、種々の電気器機類において効率的な電解質として使用することができる。

★の電気化学的性質は研究されておらず、そしてリチウム電源でのその使用は知られていない。

【0003】 本発明の化合物(II)に構造的に類似する化合物はメタントリスルホン酸のメチルエステルHC

10 (SO₂OCH₃)₃であり、この化合物は銀塗A g C (SO₂OCH₃)₃とCH₃Iとを沸騰するベンゼン中に反応させることにより得られた(E. Samen, Arkh. Kemi, 1949, Vol. 1, pp. 231-233; C. A. 1950, Vol. 44, 1400d)。

【0004】 作用の点で本発明の式(I)の化合物に類似する化合物として、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムCF₃SO₂OLiと炭酸リチウムとの反応の間に生成するトリフルオロメタンスルホン酸リチウムCF₃SO₂OLiを選択した。この化合物の分子電気伝導度はλ = 1.7 S m·cm²mol⁻¹である。トリフルオロメ

20 タンスルホン酸CF₃SO₃Hは、無水フッ化水素中でクロロスルホニルメタンCH₃SO₂Clを電気化学的にフッ素化することにより行われる(O. V. Volkov, Elektrokhimi, 1992, Vol. 88, No. 12, pp. 185 2-1855)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明は、リチウム電源中で効果的な電解質成分として使用することができる、有機溶剤中で高い電気伝導度を有する新規化合物を提供しようとするものである。本発明の第二の課題は、目的物質であるリチウム・トリス(トリフルオロエトキシルホニル)メタニド(I)を得るために適切な出発物質を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 従って本発明は、次の式(I) :

☆(II) :



◆チルシリルトリフルオロエタノールとを、好ましくは90~92℃に加熱しながら反応せしめることにより得られる。本発明の化合物(I)は、有機溶媒中で導電性が高いのみならず、有機溶媒によく溶解するので、リチウム電池など、種々の電気器機類において効率的な電解質として使用することができる。

【0008】

【実施例】 次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1. トリス(トリフルオロエトキシルホニ

ル) メタン: $\text{HC}(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$ (化合物(II)) の製造

3 g (0.011 mol) のトリス(トリフルオロスルホニル)メタン及び 30 g (0.174 mol) のトリメチルシリルトリフルオロエタノールを 90°C ~ 92°C にて (浴中で) 6.5 時間沸騰させた。過剰のトリメチルシ*

元素分析

計算値 (C₇ H₇ S₃ F₉ O₉) として: C = 16.73; H = 1.39

測定値

: C = 16.44; H = 1.26

得られた化合物の構造を確認するため、NMR¹ H 法及び NMR¹⁹ F 法を用いた。NMR¹ H スペクトルを、内部標準 HMD⁶ を用いて CDCl₃ 中で Bruker WP-200 (200 MHz) 装置により記録した。次の結果が得られた。

δ , ppm: 6.07 wide s. (1H), 4.74 q (6H); ³J_{H-F} 8.8 Hz.

NMR¹⁹ F スペクトルは内部標準 CCl₄ F を用いて CDCl₃ 溶液中で Gemini 200 (188.143 MHz) 装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

δ , ppm: -76.72 t.

得られた化合物は無色の結晶性粉末であり、有機溶媒に※

元素分析

計算値 (C₇ H₆ S₃ F₉ O₉ Li) として: C = 16.53; H = 1.18

: F = 33.66

: C = 16.04; H = 1.12

: F = 33.14

得られた化合物の構造を確認するため、NMR¹ H 法及び NMR¹⁹ F 法を用いた。NMR¹ H スペクトルは、内部標準 HMD⁶ を用いて (CD₃)₂CO 溶液中で Bruker WP-200 (200 MHz) 装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

【0012】

δ , ppm: 4.57 q; ³J_{H-F} 8.6 Hz.

NMR¹⁹ F スペクトルは、内部標準 CCl₄ F を用いて (CD₃)₂CO 溶液中で Gemini 200 (188.143 MHz) 装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

δ , ppm: -73.37 t.

NMR¹³C スペクトルは内部標準 TMS を用いて (CD₃)₂CO 溶液中で Gemini 200 (50.29 MHz) 装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

【0013】 δ , ppm: 65.50 q (²J_{C-F} 37.4 Hz (CH₂)), 83.39 s (C), 124.09 q (¹J_{C-F} 27.7 Hz (CF₃)).

サンプル中の主化合物の含量 9.9% (液体クロマトグラフィー: 溶離剤 水 / メタノール 1 : 1)。

カチオンの含量% (原子吸収): Na = 0.02; K = 0.0001; C = 0.0095; Fe = 0.002

2. 水含量 (フィッシュ法により滴定) 200 ppm.

得られた化合物は無色の結晶性粉末であり、エーテル ★50

* リルトリフルオロエタノールを 1.5 mmHg の真空中で除去し、残渣を 0.1 mmHg の真空中に 1 時間保持し、そして 0.01 mmHg の真空中、浴温 85 ~ 90°C において昇華させて 2.86 g (5.0%) の標記化合物を得た。

【0009】

10 ※可溶性であった。融点 72°C.

【0010】実施例 2. リチウム・トリス(トリフルオロエトキシカルボニル)メタニド: Li⁺ [-C(SO₂OCH₂CF₃)₃]⁻ (化合物(I)) の製造

1.89 g (0.0037 mol) のトリス(トリフルオロエトキシカルボニル)メタン及び 0.3 g (0.0040 mol) の炭酸リチウムの混合物を、1.5 ml の無水エーテル中で 0.5 時間攪拌した。沪過の後、溶剤を 1.5 mmHg の真空中で蒸発せしめ、そして残渣をベンゼンで処理して 1.93 g (10.0%) の化合物 (I) を得た。

20 【0011】

★類、アセトン、アセトニトリル等の有機溶媒に可溶性であり、炭化水素溶剤に不溶性である。

【0014】実施例 3. リチウム・トリス(トリフル

30 オエトキシカルボニル)メタニド(化合物(I)) の電気伝導度の測定

化合物 (I) の導電効果の評価は有機溶媒中で電流を伝達するその能力により与えられた。電気伝導度の測定を、サウンドゼオレーター RCL P 5030 からの 1 kHz の電流を電源とする Colraush ブリッジを用い、O. K. Kudryavtsev, Ukr. Khim. Zhurn. 1964, vol. 130, No. 4, pp. 347-353 に記載の方法により行った。ユニットの補正は、所定濃度の KC 1 水溶液に基いて、標準的方法 (J.E. Lindら, J. Am. Chem. Soc. 1959, Vol. 81, No. 7, pp. 1557-1559) により行った。

【0015】溶液をユニットに入れ、電気伝導度を測定し、そして式によりユニット定数を計算した。ユニット中での電気伝導度は、それぞれが 3 cm² の面積を有する近接して置かれた平らな (smooth) 白金電極により測定した。物質の溶液 2.5 ml (0.5 mol) をユニットに入れた。ユニットを測定用 Colraush ブリッジに接続し、そして液体の抵抗を異なる濃度 (25°C ~ 60°C) にて測定した。得られたデーターは、次の式により、被験化合物の電気伝導度の計算を可能にした。

【0016】

5

【数1】

$$H = \frac{C_{unit}}{R}$$

(H : 比電気伝導度; C unit : ユニット定数; R : 測定された抵抗値)

【0017】

【数2】

$$\lambda = \frac{1000 (H - H_{solv})}{C}$$

6

* 【0018】 (λ : モル電気伝導度; H_{solv} : 溶剤の比電気伝導度; C : 溶液濃度)

比較標準として、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (O. V. Volkovら, Elektrokhimia, 1992, Vol. 28, No. 12, pp. 1852-1855) を用いた。リチウム・トリス (トリフルオロエトキシスルホニル) メタニドの、上記のようにして測定したモル電気伝導度を次の表に示す。

【0019】

【表1】

*10

No.	物質	溶媒	T °C	$\lambda \text{ sm cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
1.	リチウム・トリス (トリフルオロエトキシスルホニル) メタニド	ジエトキシエタン//プロピレンカーボネート 2 : 1	25 35 50 60	2.96 3.32 3.86 4.23
2.	トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	プロピレンカーボネート	25	1.7

【0020】得られたデーターが示すところによれば、※て種々のタイプのリチウム電源の電解質成分として使用本発明の化合物は有機溶媒中で十分に高い電気伝導度を 20 することができる。
示し、これはこれらの化合物の構造のためであり、そし※

フロントページの続き

(72)発明者 ナタリヤ プラドレーノブナ キリジイ
ウクライナ国, 253660, キエフ-94, ムル
マンスカヤ エステ-エル. ドーム 5

PAT-NO: JP409301981A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09301981 A
TITLE: METHANETRISULFONIC ACID DERIVATIVE
PUBN-DATE: November 25, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JULIJ, LUBOVICH YAGUPOLSKI	N/A
TATYANA, IVANOVNA SABINA	N/A
NATALIA, BURADOREENOVNA KIRIJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
INST OF ORG CHEM OF NATL AKAD OF SCI UKRAINA	N/A

APPL-NO: JP08111654

APPL-DATE: May 2, 1996

INT-CL (IPC): C07F001/02 , C07C309/66

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new derivative which is a specific methanetrisulfonic acid derivative, soluble in an organic solvent such as an ether, acetone, etc., high in electroconductivity stable for many hours, useful as an electrolyte for a lithium electric source for a lithium dry battery, a lithium storage battery, etc.

SOLUTION: This new compound lithium tris(trifluoroethoxysulfonyl)metanide is shown by formula I and a new compound tris(trifluoroethoxysulfonyl)methane as its raw material is shown by formula II. The lithium compound of formula I is soluble in an organic solvent such as an ether and acetone, shows electroconductivity stable for many hours and is useful as an electrolyte for a lithium electric source for a lithium dry battery, a lithium storage battery, etc. Tris(trifluoroethoxysulfonyl) methane is reacted with trimethylsilyltrifluoroethanol to give the compound of

formula II, which is then reacted with a lithium salt to give the compound of formula I.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO